Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbonhydraziden.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Franziska Bielich.

Promotion: Sonnabend, den 10. März 1923
mittags 12 Uhr im Musiksaal

Vortrag: Über Atom- und Valenzkräfte.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12.

Lebenslauf.

Ich, Franziska Bielich, wurde am 9. Juli 1897 als Tochter des Buchhändlers Hans Bielich zu Breslau geboren. Von Ostern 1913 ab besuchte ich die städtische Oberreal-Studienanstalt in Kattowitz, die ich Ostern 1917 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Seit dem Sommer-Semester 1917 studierte ich an der hiesigen Universität Naturwissenschaften, speziell Chemie. Im Januar 1920 bestand ich den anorganischen, im Dezember desselben Jahres den organischen Teil des Verbandsexamens. Seit Januar 1921 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Rigorosum bestanden am 17. Januar 1923.

Referent: Prof. Dr. Fritz Arndt.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Dissertation von E. Milde „über Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbonhydraziden“ an und bezweckte, die dort angeschnittenen Probleme nach mehreren Richtungen hin weiter zu verfolgen. Dabei ergaben sich folgende Aufgaben:

1. Es sollte das lange für bekannt gehaltene Dithio-urazol dargestellt werden.

2. Es sollten andere Dicarbonhydrazide auf ihr Verhalten gegen Säure und Alkali untersucht und dadurch ein Einblick in den allgemeinen Mechanismus derartiger Reaktionen gewonnen werden.

3. Ein von Purgotti als Dithio-p-Urazin bezeichneter Stoff sollte auf seine Konstitution geprüft werden.

1. Dithio-urazol $C_2H_3N_3S_2$.

Zu seiner Darstellung dient der Trithio-allophansäure-monomethylester $NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SCH_3$ — aus Alkohol Prismen, F. P. 164/5°. Er wird erhalten aus Xanthanwasserstoff, der durch Kalilauge aufgespalten wird zu cyanamido-dithiokohlensaurem Kalium, durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff in thrithio-allophansaures Kalium übergeht und durch Methylieren

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

mit Dimethylsulfat in essigsaurer Lösung den obigen Ester liefert. — Der Ester wird in wäßriger Lösung mit Hydrazin kondensiert, wobei unter Abspaltung von Ammoniak und Methylmerkaptan das D i t h i o - u r a z o l entsteht, das sich beim Einengen der angesäuerten Lösung abscheidet. Undurchsichtige, farblose Kristalle aus wenig 2 n-Salzsäure, F. P. 195/6°, stark sauer, leicht oxydierbar zu wasser-unlöslichen Produkten. Beim Methylieren mit Dimethylsulfat in essigsaurer Lösung bildet sich der Monomethyläther $C_3H_5N_3S_2$ — F. P. 254° —, der in alkalischem Medium weiter zum Dimethyläther — F. P. 90°, aus Benzol-Ligroin — methyliert wird.

2. Intramolekulare Verdrängungsreaktionen.

Es wurden Salze und Ester der Thiosemicarbazido-, bezw. Semicarbazido-Dithiokohlensäure und der Thiosemicarbazido-thiolkohlensäure dargestellt und untersucht.

I. NH_2-C-NH-NH-C-SK, aus Thiosemicarbazid, Schwefel-
‖ ‖
S S
kohlenstoff und Kalilauge, liefert beim Methylieren mit Dimethylsulfat, je nach der Alkalimenge, drei Ester. Der Monomethylester — aus viel Alkohol, F. P. 153° — geht beim Kochen seiner alkalischen Lösung in D i t h i o - u r a z o l und I m i n o - t h i o b i a z o l - t h i o l $C_2H_3N_3S_2$ (aus Alkohol, F. P. 245°), beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt nur in letzteres über. — Der Dimethylester NH_2-C-NH-N=C-SCH_3 (aus wenig
‖ |
S SCH_3
Alkohol, F. P. 106°) liefert beim Kochen mit Natronlauge, Säure und beim Schmelzen I m i n o - t h i o b i a z o l - t h i o l - m e t h y l ä t h e r — aus Alkohol Nadeln, F. P. 176/7° —; der isomere Dimethylester NH_2-C=N-NH-C-SCH_3 (aus Thiosemi-
| ‖
SCH_3 S
carbazid-methyläther und Chordithiokohlensäure-methylester, aus Aceton-Ligroin, F. P. 130/5°) geht in alkalischer Lösung in Imino-thiobiazol-thiol-methyläther, beim Kochen mit Säure dagegen in T h i o b i a z o l - d i t h i o l - d i m e t h y l ä t h e r (F. P. 136°) über. — Der Trimethylester — aus viel Ligroin; F. P. 56° — bleibt unverändert.

II. NH_2-C-NH-NH-C-SK (aus Semicarbazid-Chorhydrat,
‖ ‖
O S
Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd) bildet beim stufenweisen Methylieren mit Dimethylsulfat zwei Ester: Der Monomethylester — F. P. 194° — liefert beim Kochen mit Alkali in geringer Menge T h i o - u r a z o l, beim Schmelzen T h i o -

biazolon-thiol-methyläther $C_3 H_4 ON_2 S_2$ — aus wenig heißem Wasser Prismen, F. P. 96⁰. — Der Dimethylester (F. P. 124⁰) wird durch Alkali nicht angegriffen, stärkere Salzsäure spaltet in Semicarbazid und Dithiokohlensäure-Dimethylester |~| $C_3 H_6 OS_2$ (S. P. 165⁰).

III. $NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-SCH_3$ wird aus Thiosemicarbazid und Chlorthiolkohlensäure-methylester $C_2 H_3 OS Cl$ erhalten. Aus Wasser, F. P. 204⁰, ergibt beim Kochen mit Natronlauge ausschließlich das Thio-urazol $C_2 H_3 ON_3 S$ — aus Alkohol derbe Kristalle, F. P. 206⁰. Beim Methylieren bildet der Ester einen Di- und einen Trimethylester. Ersterer — F. P. 128⁰ — geht durch Kochen mit Säure und Alkali in Thio-urazol-methyläther — F. P. 192/3⁰ — über, letzterer in einen an Stickstoff methylierten Thiourazol-methyläther (F. P. 205⁰).

Aus dem Verhalten der Hydrazide wurden theoretische Schlußfolgerungen gezogen.

3. Einwirkung von Hydrazin auf Hydrazo-dicarbon-thiamid.

Dabei bildet sich nach Purgotti ein Stoff $C_2 H_4 N_4 S_2$, der von ihm als Dithio-p-Urazin bezeichnet, später von Stollé als N-Amino-Dithio-urazol angesehen wurde. Dieser Stoff war nicht reproduzierbar. In Wirklichkeit entstehen drei Produkte nebeneinander.

I. (4) N-Amino-Imino-thiourazol $C_2 H_5 N_5 S$ — aus Wasser Blättchen, F. P. 240/2⁰, amphoter, bildet als Triazolbase ein schwer lösliches Nitrat (F. P. 153⁰), eine Benzalverbindung (F. P. 274⁰), deren Methyläther bei 242⁰ schmilzt.

II. (4) N-Amino-Dithiourazol $C_2 H_4 N_4 S_2$ — aus Wasser weiße, undurchsichtige Nadeln, F. P. 228⁰ — ist saurer Natur, bildet ein Disulfid — F. P. 214⁰ — ein Disilbersalz und ein Bariumsalz $C_4 H_6 N_8 S_4 Ba + 4 H_2 O$, einen Dibenzyläther $C_{16} H_{16} N_4 S_2$ — F. P. 147⁰ — und eine Benzalverbindung — F. P. 136⁰.

III. Die Konstitution des dritten Körpers ist nicht mit der gleichen Sicherheit zu ermitteln, doch entspricht sie wahrscheinlich der Formel eines 4,4' Diamino-Hydrazo-thiourazols $C_4 H_8 N_{10} S_2$ — aus Wasser lange Nadeln, F. P. 207-225⁰. Die Benzalverbindung — F. P. 215⁰ —, der Benzyläther (mit 1 Benzyl pro Triazolring) — F. P. 214⁰ — und dessen Benzalverbindung — F. P. 136/7⁰ — wurden isoliert.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.